

# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/LiTaO<sub>3</sub>复合陶瓷介电性能的影响

张有凤<sup>1,2</sup>, 周玉<sup>2</sup>, 贾德昌<sup>2</sup>, 孟庆昌<sup>2</sup>

(1. 上海工程技术大学 材料工程学院, 上海 201620; 2. 哈尔滨工业大学 特种陶瓷研究所, 哈尔滨 150001)

**摘要:** 采用热压烧结法制备了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/LiTaO<sub>3</sub> (ALT) 陶瓷复合材料, 研究了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不同体积含量 (5vol%、10vol%、15vol% 和 20vol%) 对 LiTaO<sub>3</sub> 压电陶瓷介电性能的影响. 结果表明: 随着频率的增加, 不同 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的 ALT 陶瓷复合材料的介电常数和介电损耗均降低, 但降低的幅度不同. 少量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5vol%) 的添加既能增大材料的介电常数同时又降低了材料的介电损耗, 但是随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的继续增加, ALT 陶瓷复合材料的介电常数和介电损耗都增大, 其居里温度先升高后降低. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为第二相不但能促进 LiTaO<sub>3</sub> 陶瓷烧结致密, 而且对 ALT 陶瓷复合材料的介电性能也有提高.

**关键词:** LiTaO<sub>3</sub>; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 介电性能; 复合陶瓷

**中图分类号:** TQ174

**文献标识码:** A

## Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Content on Dielectric Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/LiTaO<sub>3</sub> Composite Ceramics

ZHANG You-Feng<sup>1,2</sup>, ZHOU Yu<sup>2</sup>, JIA De-Chang<sup>2</sup>, MENG Qing-Chang<sup>2</sup>

(1. Material Engineering College, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China; 2. Institute for Advanced Ceramics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** The effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition (5vol%, 10vol%, 15vol% and 20 vol%) on the dielectric properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/LiTaO<sub>3</sub> (ALT) composite ceramics prepared by hot-press sintering were investigated. The results show that the dielectric constant and dielectric loss of ALT composite ceramics decrease with the increasing frequency. Comparing with pure LiTaO<sub>3</sub> ceramics, adding 5vol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can increase its dielectric constant and decrease its dielectric loss, while the dielectric constant and dielectric loss of ALT composite ceramics increase consequently with more Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adding. With Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents increasing, the Curie temperature initiately increases and then decreases, reaching the maximum at 5vol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Thus, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/LiTaO<sub>3</sub> (ALT) composite ceramics is a good composite system because the addition of the second phase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promotes sintering of LiTaO<sub>3</sub>, and slightly improves its dielectric properties.

**Key words:** LiTaO<sub>3</sub>; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; dielectric property; composite ceramics

LiTaO<sub>3</sub> 是应用很普遍的压电、铁电和电光晶体, 早在 1949 年就已经发现了其铁电性, 到了 1965 年, 用提拉法成功地生长出 LiTaO<sub>3</sub> 大单晶, 从此对它的研究有了迅速的进展, 因此引起了广泛关注<sup>[1]</sup>. LiTaO<sub>3</sub> 单晶具有良好的光电性能, 大量的研究集中在 LiTaO<sub>3</sub> 单晶的生长方面<sup>[2-4]</sup>, 而 LiTaO<sub>3</sub> 作为铁电陶瓷材料, 对其烧结行为、微观结构和性能方面的研究甚少<sup>[5]</sup>. 纯 LiTaO<sub>3</sub> 很难烧结致密化, 少量氧化物或氟化物的加入, 有助于其烧结致密化<sup>[6-7]</sup>. 近来,

刘艳改等将 LiTaO<sub>3</sub> 颗粒引入到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结构陶瓷中, 发现 LiTaO<sub>3</sub> 颗粒的加入有助于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷的烧结, 提高了结构陶瓷的力学性能<sup>[8]</sup>. 既然纯 LiTaO<sub>3</sub> 的烧结致密化困难, 而 LiTaO<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能够稳定共存, 为此, 本工作对纯 LiTaO<sub>3</sub> 压电陶瓷和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/LiTaO<sub>3</sub> 复合陶瓷的烧结行为和微观结构进行了初步研究, 并成功制备出了致密的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/LiTaO<sub>3</sub> 复合陶瓷<sup>[9]</sup>. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入也明显地提高了 LiTaO<sub>3</sub> 陶瓷的烧结致密度和力学性能<sup>[10]</sup>, 但 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 非铁电相加入后, 在

提高 LiTaO<sub>3</sub> 压电陶瓷烧结性的同时对其介电和压电性能的影响也是至关重要的. 为此, 本工作研究了不同 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量对 LiTaO<sub>3</sub> 基压电陶瓷介电性能的影响.

## 1 实验

试验用氧化铝( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)粉末(分析纯)由北京建材院高技术陶瓷所提供, 钽酸锂(LiTaO<sub>3</sub>)粉末(分析纯)购自宁夏东方钽业股份有限公司, 其粒径分别为 0.3 和 3.0  $\mu\text{m}$ . 将计算称量好的混合粉末在球磨机上球磨湿混 24h, 为防止沉淀立即烘干, 并采用 ZRY55 型真空/气氛热压烧结炉在氮气保护下进行热压烧结. 烧结工艺为: 1300℃/25MPa, 保温保压 30min. 所制备的陶瓷复合材料中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量分别为 0, 5vol%, 10vol%, 15vol% 和 20vol%, 相应的陶瓷复合材料简称 0ALT, 5ALT, 10ALT, 15ALT, 20ALT. 用 Agilent4294A 精密阻抗测试仪测量试样在 40Hz ~ 1MHz 时的相对介电常数和介电损耗; 用 HP4284A 阻抗测试仪测量试样在温度为室温 ~ 750℃, 频率分别为 100Hz、1kHz、10kHz、100kHz、1MHz 时的相对介电常数和介电损耗. 试样为直径  $\phi = 12\text{mm}$ , 厚度  $h \leq 1\text{mm}$  的圆片. 试样在测试前进行镀 Pt 电极处理.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量对 ALT 陶瓷复合材料介电频谱的影响

图 1 给出了 1300℃ 热压烧结制备的不同 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的 ALT 陶瓷复合材料室温介电常数随频率的变化曲线. 可见, 不同 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的 ALT 陶瓷复合材料介电常数随频率的变化趋势基本相同, 均随频率的增大逐渐减小. 随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加, ALT 陶瓷复合材料的介电常数有所增大, 但是 5ALT 和 10ALT 陶瓷复合材料的介电常数值在不同的频率下稍高于纯 LiTaO<sub>3</sub> 陶瓷材料, 其随频率稳定后的值为 35 左右, 而 15ALT 和 20ALT 陶瓷复合材料的介电常数较纯 LiTaO<sub>3</sub> 陶瓷材料的介电常数提高的幅度较大, 尤其是 20ALT 陶瓷复合材料, 他们随频率稳定后的值为 43 和 68 左右, 比纯 LiTaO<sub>3</sub> 陶瓷材料的介电常数大约提高了 22.8% 和 94.3%. 可见, 当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体积含量达到 20% 时, 其介电常数比纯 LiTaO<sub>3</sub> 陶瓷材料提高了大约一倍, 但是也发现, 20ALT 陶瓷复合材料的介电常数随频率的增加降低很明显, 也就是说, 其介电常数的值虽然增大了近一倍, 但频率稳定性较其它成分的 ALT 陶瓷复合材料要差. 由于加入少量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后, 显著提高了纯 LiTaO<sub>3</sub> 陶瓷的烧结致密度,

因此 ALT 陶瓷复合材料的介电常数会增大; 随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加, 根据 Wangner 理论<sup>[11]</sup>, 两相复合后的介电常数为:

$$\varepsilon = \frac{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - 2k(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + k(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \times \varepsilon_1$$

式中  $k$  为掺入相的体积百分含量,  $\varepsilon_1$  为 LiTaO<sub>3</sub> 的介电常数,  $\varepsilon_2$  为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的介电常数.

实验测得的 LiTaO<sub>3</sub> 的  $\varepsilon_1 = 32$ , 而根据文献[12]可知, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的  $\varepsilon_2 = 8$  左右, 由图 1 可见, 实验值与理论值并不符合, 产生这种现象的原因我们认为是由于 ALT 陶瓷复合材料中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 也参与了极化的结果. 图 2 为 150℃ 温度下 15ALT 陶瓷复合材料的电滞回线图, 由图中可见, 该回线与一般正常的电滞回线不同, 其图形关于原点不对称, 由于曲线图形相对于原点下移, 可知在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶相中的极化方向与基体 LiTaO<sub>3</sub> 中的极化方向相反, 这种极化建立的时间较长, 在反向电场减小并再次反向时, 其极化并不会随之立刻转向, 因此造成了电滞回线的不对称. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为非铁电相, 其被极化的原因可由陶瓷内的电导来解释: 物质中只要存在移动电荷的微观自由粒子, 就可在电场作用下产生导电电流, 这种微观上移动电荷的自由粒子称为载流子. 一般来说, 绝缘陶瓷材料和电介质陶瓷材料主要呈现离子电导. 陶瓷中的离子电导, 一部分由晶相提供, 另一部分由玻璃相(或晶界相)提供. 通常晶相的电导率比玻璃相小, 在玻璃相含量极少的陶瓷中, 如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷, 其电导主要取决于晶相, 具有晶体的电导规律, 它的电导率比较小<sup>[12]</sup>. 对于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 来说, 在低温时的载流子为一些联系弱的杂质离子<sup>[13]</sup>, 因此其呈现为离子电导, 所以随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加 ALT 陶瓷复合材料的介电常数逐渐增大.

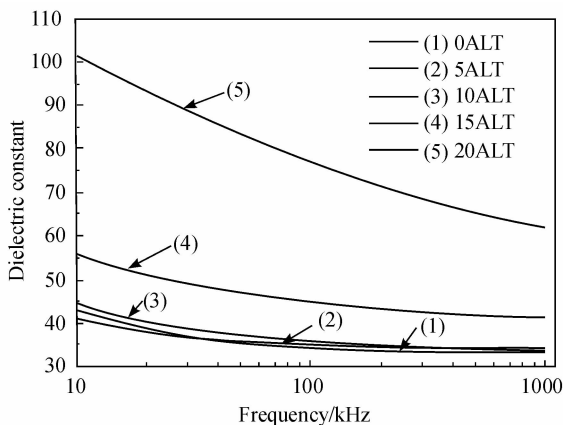


图 1 1300℃ 热压烧结不同 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的 ALT 陶瓷复合材料室温介电常数随频率的变化曲线

Fig. 1 Dielectric constants vs frequency of ALT ceramic composite with different Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents hot-pressed at 1300℃

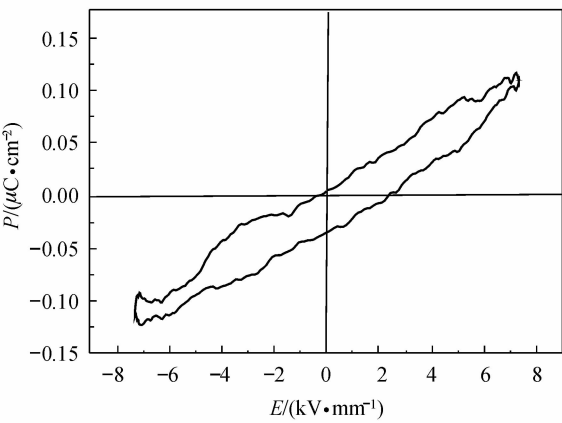


图 2 150℃下 15ALT 陶瓷复合材料的电滞回线  
Fig. 2  $P$ - $E$  hysteresis loop for ALT ceramic composite at 150℃

图 3 给出了 1300℃ 热压烧结制备的不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的 ALT 陶瓷复合材料室温介电损耗随频率的变化曲线. 可见, 不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的 ALT 陶瓷复合材料介电损耗随频率的变化趋势也是逐渐降低的. 随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的增加, ALT 陶瓷复合材料的介电损耗有所增加, 只有 5ALT 陶瓷复合材料的介电损耗较纯  $\text{LiTaO}_3$  陶瓷材料的介电损耗稍有降低. 纯  $\text{LiTaO}_3$  陶瓷材料和 5ALT 陶瓷复合材料的介电损耗趋于稳定的值分别为 0.04 和 0.03, 即添加少量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5vol%) 颗粒后 ALT 陶瓷复合材料的介电损耗较纯的  $\text{LiTaO}_3$  陶瓷材料的损耗值减低了 25%. 而其他不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的 ALT 陶瓷复合材料介电损耗均大于纯的  $\text{LiTaO}_3$  陶瓷材料. 由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的加入明显地增大了纯  $\text{LiTaO}_3$  陶瓷的烧结致密度, 因此 5ALT 陶瓷复合材料的介电损耗低于纯  $\text{LiTaO}_3$  陶瓷材料, 但是随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的继续增加,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶粒内的自由离子也参与了极化, 这种极化形式不可避免的有能量消耗, 所以 ALT 陶瓷复合材料的介电损耗增大. 另

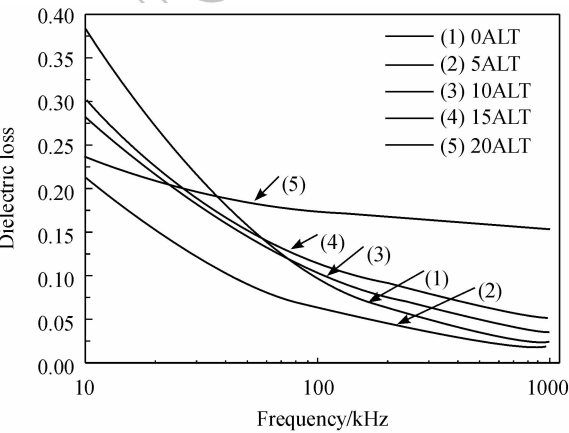


图 3 1300℃ 热压烧结不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的 ALT 陶瓷复合材料室温介电损耗随频率的变化曲线  
Fig. 3 Dielectric loss of ALT ceramic composite with different  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents hot-pressed at 1300℃ vs frequency

外, 还与材料中电畴结构有关, 因为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量增加, 使得  $\text{LiTaO}_3$  颗粒受到的约束增强, 由 ALT 陶瓷复合材料的电畴结构研究结果可知:  $\text{LiTaO}_3$  晶粒内形成大量的单晶中不可能出现的非对称性电畴结构<sup>[13]</sup>, 随着电畴数量和密度的增加, 这些固有的偶极矩趋向电场方向排列消耗的能量增加, 因此会导致 ALT 陶瓷复合材料的介电损耗增加.

2.2  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量不同的材料在 1kHz 下温谱性能

图 4 给出了 1300℃ 热压烧结制备的不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的 ALT 陶瓷复合材料介电常数随温度的变化曲线. 可见, 添加少量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 5ALT 陶瓷复合材料的峰值温度比纯  $\text{LiTaO}_3$  陶瓷的峰值温度有所提高, 但是随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的继续增加, 介电常数的峰值温度依次向左移动, 但是移动的温度范围不大; 图 5 为不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的 ALT 陶瓷复合材料的居里温度 ( $T_c$ ) 的变化曲线. 由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  加入后, 在 ALT 复合材料中出现了大量的非对称性电畴结构, ALT 陶瓷复合材料的致密度增加, 材料的微观结构也发生了变化, 材料内部的电畴结构数量、种类和密度都有所增加, 而且随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的增加, ALT 陶瓷复合材料中的电畴结构由  $180^\circ$  和非  $180^\circ$  电畴两种类型组成, 而且以非  $180^\circ$  电畴结构为主, 在电场的作用下, 使非  $180^\circ$  电畴的偶极子发生定向排列时材料内部产生的内应力也会增大, 使得材料的自发极化过程较难进行, 所以所有 ALT 陶瓷复合材料的居里温度 (曲线峰值) 都高于纯  $\text{LiTaO}_3$  陶瓷的居里温度, 而随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的增加, 由  $\text{LiTaO}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的晶界元素分布可知,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的加入使得在晶界处少量的  $\text{Al}^{3+}$  渗入  $\text{LiTaO}_3$  内, 可能对  $\text{Li}^+$  和  $\text{Ta}^{5+}$  有少量的取代<sup>[14]</sup>, 对于类似  $\text{ABO}_3$  型钙钛矿结构陶瓷材料来说, 随着 A、B 位取代量的增加, 居里温度下降, 这与其它钙钛矿材料关于居里温度移动机理一致<sup>[15]</sup>, 因此随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的增加, ALT 陶瓷复合材料的居里温度有所降低. 从图 4 还可见, 不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的 ALT 陶瓷复合材料的介电常数随温度的变化曲线的峰值高低没有明显的规律性, 这是因为一方面, 由前面不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量介电常数随频率的变化曲线可知,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的加入也参与了复合材料的极化, 所以材料的介电常数的峰值应有随  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量增加而升高的变化, 而另一方面, 有学者认为高介电常数相与低介电常数相之间热膨胀系数的差别将导致低介电常数相对高介电常数相的巨大压力<sup>[12]</sup>, 在 ALT 陶瓷复合材料中, 铁电相  $\text{LiTaO}_3$  晶粒被低介电常数相约束, 铁电相的电致应变受到抑制, 因而居里峰也受到压抑, 介电常数的峰值又会随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量增加而降低. 由于介电常数峰值高低的影响因素比较多, 因此其随  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量增加并没有明显的规律性.

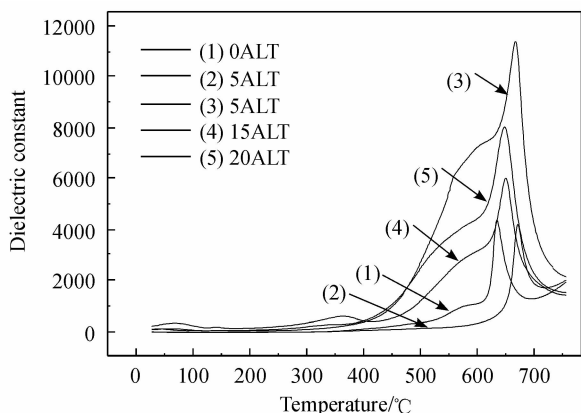


图4 1300℃热压烧结不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的 ALT 陶瓷复合材料介电常数随温度的变化曲线

Fig.4 Dielectric constant vs temperatures of ALT ceramic composite with different  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents hot-pressed at 1300℃

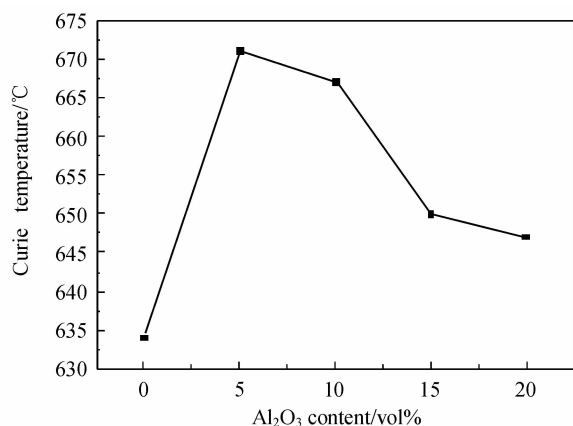


图5 1300℃热压烧结 ALT 陶瓷复合材料居里温度随  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的变化曲线

Fig.5 Curie temperatures vs  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content of ALT ceramic composite hot-pressed at 1300℃

### 3 结论

1) 第二相  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的增加对 ALT 陶瓷复合材料的介电性能有显著的影响,随着频率的增加,不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的 ALT 陶瓷复合材料的介电常数和介电

损耗均降低;随  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的增加,材料的介电常数和介电损耗都增加,但是少量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5vol%) 的添加增加材料的介电常数的同时又降低了材料的介电损耗。

2) 添加少量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 5ALT 陶瓷复合材料的介电常数的峰值温度比纯  $\text{LiTaO}_3$  陶瓷的峰值温度有所提高,但是随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的继续增加,介电常数的峰值依次向左移动,但是移动的温度范围不大。

3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为第二相不但能促进  $\text{LiTaO}_3$  陶瓷烧结致密,而且对 ALT 陶瓷复合材料的介电性能也有少量的提高。

### 参考文献:

- [1] 许煜寰. 铁电与压电材料, 北京: 科学出版社, 1978. 241-271.
- [2] Zhang Tao, Dong Yan-Tang, Geng Tao, et al. *Mater. Chem. and Phys.*, 2009, **114**(1): 257-260.
- [3] Gruber John B, Allik Toomas H, Sardar Dhiraj K, et al. *J. Luminescence*, 2006, **117**(2): 233-238.
- [4] Nakamura Masaru, Takekawa Shunji, Liu Yuowen, et al. *J. Crystal Growth*, 2009, **311**(2): 272-277.
- [5] Bamba N, Yokouchi T, Takaoka J, et al. *Ferroelectrics*, 2004, **304**(1): 135-138.
- [6] Shimada S, Kodaira K, Matsushita T. *J. Mater. Sci.*, 1984, **19**(4): 1385-1390.
- [7] 罗玉长. 轻金属, 1995(8): 5-10.
- [8] 刘艳改. 含钽酸锂压电陶瓷颗粒的氧化铝基陶瓷复合材料的组织结构、性能与韧化机制. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学博士论文, 2002.
- [9] 张有凤, 周玉, 贾德昌, 等. 稀有金属材料与工程, 2005, **34**(增刊1): 552-554.
- [10] Zhang You-Feng, Zhou Yu, Jia De-Chang, et al. *Mater. Sci. Eng. A*, 2007, **448**(1/2): 330-334.
- [11] 周歧发, 姚熹. 科学通报, 1992, **37**(7): 665-667.
- [12] 关振铎, 张中太, 焦金生. 无机材料物理性能. 北京: 清华大学出版社, 2005.
- [13] 曲远方. 功能陶瓷的物理性能. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [14] 凌远志, 熊茂仁, 陈楷. 功能材料, 1998, **29**(5): 530-533.
- [15] 姜胜林, 王薇珍, 张绪礼. 电子元件与材料, 1995, **14**(1): 34-36.